

549859

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 7 日 (07.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/086483 A1

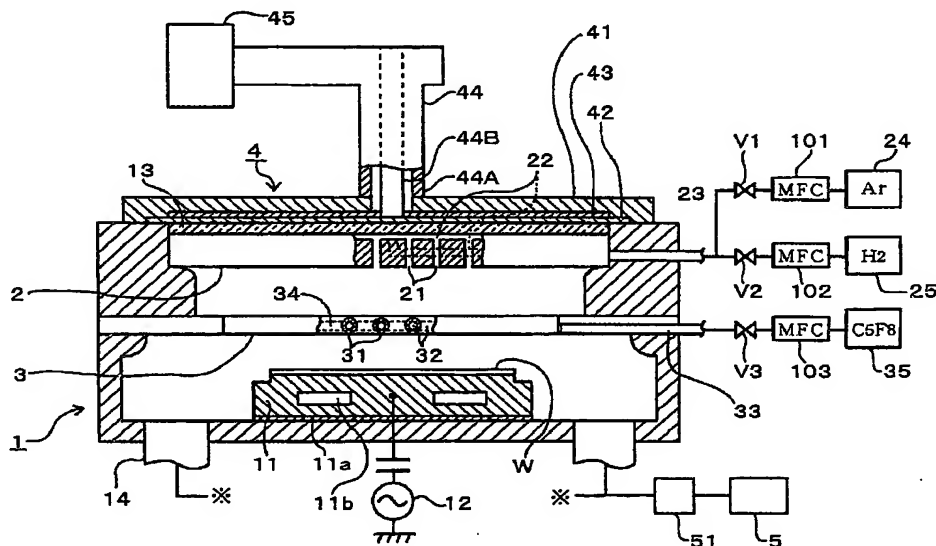
- (51) 国際特許分類⁷: H01L 21/314, 21/31
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004070
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 24 日 (24.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-083292 2003 年 3 月 25 日 (25.03.2003) JP
特願2004-076958 2004 年 3 月 17 日 (17.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 保男

- (KOBAYASHI, Yasuo) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP). 川村 剛平 (KAWAMURA, Kohei) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP). 浅野 明 (ASANO, Akira) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP). 寺井 康浩 (TERAI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP). 西澤 賢一 (NISHIZAWA, Kenichi) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP).
- (74) 代理人: 吉武 賢次, 外(YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目 2 番 3 号 富士ビル 3 2 3 号協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: PLASMA FILM-FORMING METHOD AND PLASMA FILM-FORMING APPARATUS

(54) 発明の名称: プラズマ成膜方法及びプラズマ成膜装置



(57) Abstract: A plasma film-forming method and apparatus in which an upper opening of a vacuum chamber is closed with a dielectric and a planar antenna member is provided on the top of the dielectric. A coaxial waveguide is provided on the top of the planar antenna member. Microwave generator means is connected to the coaxial waveguide. A multitude of slits having a length equal to, e.g., half the wavelength of the microwave are provided concentrically in the planar antenna member. For example, a circularly polarized microwave is emitted through these slits into a process atmosphere to produce a plasma from a material gas. The electron temperature the plasma defined by mean-square velocity is 3 eV or less, and the electron density is $5 \times 10^{11}/\text{cm}^3$ or more. Thus, a fluorine-added carbon film is formed. It is preferable that the process pressure is 19.95 Pa or less.

[続葉有]

WO 2004/086483 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

このプラズマ成膜方法及び装置にあつては、真空チャンバの上面開口部を誘電体で塞ぎその上面側に平面アンテナ部材を設ける。この平面アンテナ部材の上面側に同軸導波管を設け、この導波管にマイクロ波発生手段を接続する。平面アンテナ部材には、同心円状に例えばマイクロ波の半波長の長さのスリットを多数設け、これらスリットから例えば円偏波としてマイクロ波を処理雰囲気放射して原料ガスをプラズマ化し、平均自乗速度で定義した電子温度が3 e.V以下であり、かつ電子密度が 5×10^{11} 個/cm³以上となるプラズマを発生させフッ素添加カーボン膜を成膜する。この場合プロセス圧力を19.95 Pa以下に設定してプロセスを行うことが好ましい。

1

明 細 書

プラズマ成膜方法及びプラズマ成膜装置

技 術 分 野

本発明は、絶縁膜、例えばフッ素添加カーボン膜（フロロカーボン膜）をプラズマによって成膜するプラズマ成膜方法及びプラズマ成膜装置に関する。

背 景 技 術

半導体デバイスの高集積化を図るための一つの手法として多層配線構造が採用されている。多層配線構造をとるためには、 n 層目の配線層と $(n+1)$ 層目の配線層との間を導電層で接続すると共に、導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。この層間絶縁膜の代表的なものとしてシリコン酸化膜があるが、デバイスの動作速度をより一層早くするために層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが要求されている。

このような背景からフッ素添加カーボン膜が注目されており、このフッ素添加カーボン膜によればシリコン酸化膜に比べて大幅に比誘電率を下げるができる。このようなフッ素添加カーボン膜の成膜方法として、特開平11-162960号公報が知られている。この文献の段落0016から0018には、このフッ素添加カーボン膜の原料ガスとして環状構造の C_5F_8 を用い、 2.45GHz のマイクロ波と 875 ガウスの磁場との相互作用により電子サイクロトロン共鳴（ECR）を起こしてArガスなどのプラズマ発生用のガスをプラズマ化し、このプラズマにより前記 C_5F_8 ガスをプラズマ化してフッ素添加カーボン膜を半導体ウエハ（以下ウエハという）上に成膜することが記載されている。

原料ガスとしては C_4F_8 なども知られているが、 C_5F_8 を用いれば図8に示すようにその分解生成物は立体構造を作りやすく、この結果C-F結合が強固になって誘電率が低く、リーク電流も小さく、更に膜強度が大きくかつ耐ストレス性も大きい層間絶縁膜が得られる利点がある。

ところでプラズマ成膜を行うにあたっては、プロセス圧力を高くすると気相中

2

で反応が起こりやすくなり、その反応生成粒子がウエハ上に付着してその粒子がパーティクルとして搬送中などに飛散するおそれがある。またプラズマ中の電子密度が低くなって成膜速度が遅くなり、スループットの低下から量産プロセスには適応できなくなってしまう。このためプロセス圧力（処理雰囲気圧力の圧力）を例えば 100 Pa よりも低い圧力に設定して成膜することが前提になる。

しかしながらプロセス圧力を低くすると、プラズマ中の電子温度が高くなり、原料ガスが過度に分解して即ち分子がいわば細切れになって全く異なる組成や構造となってしまう、もともとの原料組成や構造を生かすことができなくなる。例えば C₅F₈ ガスを原料として用いた場合には、細かく分解された分解生成物がウエハ上に降り積もってアモルファス状態になってしまい、このため比誘電率の低い膜が得られず、またリーク電流などの電気特性、膜強度やストレス耐性などの機械的特性、耐水性などの化学的特性が劣化してしまう。例えば C₅F₈ ガスの利点は、(C₂F₂) の立体的な連鎖構造を得て、低誘電率で機械特性などが優れたフッ素添加カーボン膜を得ることにあるが、実際にはこうした利点を生かし切れないのが現状である。プロセス圧力を高くすれば電子温度が下がり、原料の過度の分解は回避できるが、そうすると既述のようにパーティクル、成膜速度の問題が浮上し、結局これらパラメータはトレードオフの関係にあり、この結果フッ素添加カーボン膜の実現化を阻む要因の一つになっている。

本発明は、原料ガスをプラズマ化して絶縁膜を成膜するにあたって、原料組成を生かし本来の分子結合を有する絶縁膜を得ることのできる装置及び方法を提供することにある。本発明の他の目的は、低誘電率で電気特性に優れた絶縁膜が得られる成膜装置及び成膜方法を提供することにある。

発 明 の 開 示

上記目的を達成するために、請求の範囲第 1 項に記載の発明は、気密な処理容器内の載置部に載置された基板に対し、原料ガスをプラズマ化したプラズマにより絶縁膜を成膜するプラズマ成膜方法において、原料ガス供給口と前記基板の表面との間のプラズマ発生空間における平均自乗速度で定義した電子温度が 3 eV 以下であり、かつ電子密度が 5×10^{11} 個/cm³ 以上であることを特徴とする。

この発明によれば、電子温度が 3 e V 以下であることから、原料ガスを過度に分解することを抑制でき、このため原料ガスの特性を生かした本来の分子構造が得られ、例えば低誘電率で電気特性の優れた絶縁膜を得ることができる。

請求の範囲第 2 項に記載の発明は、マイクロ波を、導波管を介して、載置部に対向して設けられた平面アンテナ部材に導き、この平面アンテナ部材に周方向に沿って形成された多数のスロットから前記マイクロ波を放出し、このマイクロ波のエネルギーによって原料ガスをプラズマ化することを特徴とする。

請求の範囲第 3 項に記載の発明は、前記スロットの長さは、前記平面アンテナ部材における前記導波管側のマイクロ波の波長の $1/2$ と、前記平面アンテナ部材における前記プラズマ発生空間側のマイクロ波の波長の $1/2$ との間の寸法に設定されていることを特徴とする。

請求の範囲第 4 項に記載の発明は、前記多数のスロットは、前記平面アンテナ部材の中央部を中心として同心円状または渦巻き状に配列されていることを特徴とする。

請求の範囲第 5 項に記載の発明は、前記平面アンテナ部材から円偏波または直線偏波としてマイクロ波が放射されることを特徴とする。

請求の範囲第 6 項に記載の発明は、処理雰囲気圧力が 19.95 Pa 以下であることを特徴とする。この発明によれば、処理容器内の圧力を 19.95 Pa (150 mTorr) 以下に設定して成膜を行うようにしているから、後述の実験例からも分かるように、プロセス条件を選択することにより低誘電率で電気特性の優れた絶縁膜を得ることができる。

請求の範囲第 7 項に記載の発明は、前記基板に成膜される絶縁膜は、フッ素添加カーボン膜であることを特徴とする。

請求の範囲第 8 項に記載の発明は、前記原料ガスは C₅F₈ ガスであることを特徴とする。

請求の範囲第 9 項に記載の発明は、基板を載置する載置部が内部に設けられた気密な処理容器と、前記基板に絶縁膜を形成するための原料ガスを前記処理容器内に供給するための原料ガス供給部と、前記原料ガスをプラズマ化するためのマイクロ波を発生するマイクロ波発生器と、このマイクロ波発生手段にて発生した

マイクロ波を前記処理容器内に導くための導波管と、この導波管に接続されると共に前記載置部に対向して設けられ、周方向に沿って多数のスロットが形成された平面アンテナ部材とを備え、前記原料ガス供給部の原料ガス供給口と前記基板の表面との間のプラズマ発生空間における平均自乗速度で定義した電子温度が 3 eV 以下であり、かつ電子密度が $5 \times 10^{11}\text{ 個/cm}^3$ 以上となるように構成されたことを特徴とする。

請求の範囲第 10 項に記載の発明は、前記スロットの長さは、前記平面アンテナ部材における前記導波管側のマイクロ波の波長の $1/2$ と、前記平面アンテナ部材における前記プラズマ発生空間側のマイクロ波の波長の $1/2$ との間の寸法に設定されていることを特徴とする。

請求の範囲第 11 項に記載の発明は、前記多数のスロットは、前記平面アンテナ部材の中央部を中心として同心円状または渦巻き状に配列されていることを特徴とする。

請求の範囲第 12 項に記載の発明は、前記平面アンテナ部材から円偏波または直線偏波としてマイクロ波が放射されることを特徴とする。

請求の範囲第 13 項に記載の発明は、前記基板に成膜される薄膜は、フッ素添加カーボン膜であることを特徴とする。

請求の範囲第 14 項に記載の発明は、前記原料ガスは C_5F_8 ガスであることを特徴とする。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の実施の形態であるプラズマ成膜装置の概略を示す縦断面図である。

図 2 は、上記プラズマ成膜装置に用いられる第 2 のガス供給部を示す平面図である。

図 3 は、上記プラズマ成膜装置に用いられるアンテナ部を一部断面で示す斜視図である。

図 4 は、上記プラズマ成膜装置に用いられる平面アンテナ部材を示す平面図である。

図5は、電子温度の定義について説明するために電子数と電子温度との関係を示す説明図である。

図6は、絶縁膜の比誘電率とリーク電流を記載した実験結果を示す説明図である。

図7は、絶縁膜の比誘電率とリーク電流を記載した実験結果を示す説明図である。

図8は、原料ガスの分子構造と絶縁膜の分子構造とを示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明のプラズマ成膜装置の一実施の形態について図1ないし図7を用いて説明する。図1に示すように、このプラズマ成膜装置は、ラジアルラインスロットアンテナを用いてプラズマを発生させるCVD (chemical vapor deposition) 装置である。図中1は例えば全体が筒体状に構成された処理容器（真空チャンバ）であり、この処理容器1の側壁や底部は、導体例えばAl添加ステンレススチール等により構成され、内壁面には酸化アルミニウムよりなる保護膜が形成されている。

処理容器1のほぼ中央には、基板例えばウエハWを載置するための載置部である載置台11が絶縁材11aを介して設けられている。この載置台11は例えば窒化アルミニウム (AlN) もしくは酸化アルミニウム (Al₂O₃) より構成され、内部には冷却媒体を通流させる冷却ジャケット11bが設けられると共に、この冷却ジャケット11bと併せて温調部を形成する図示しないヒータが設けられている。載置台11の載置面は静電チャックとして構成されている。また載置台11には例えば13.56MHzのバイアス用高周波電源12が接続され、バイアス用高周波により載置台11の表面を負電位とすることでプラズマ中のイオンを高い垂直性で引き込むようにしている。

前記処理容器1の天井部は開放されており、この部分にはOリング等のシール部材（図示せず）を介して、載置台11と対向するように、例えば平面形状が略円形状に構成された第1のガス供給部2が設けられている。このガス供給部2は例えばAl₂O₃により構成され、載置台11と対向する面には多数の第1のガス

供給孔 2 1 が形成されている。ガス供給部 2 の内部にはガス供給孔 2 1 の一端側と連通するガス流路 2 2 が形成されており、このガス流路 2 2 には第 1 のガス供給路 2 3 の一端側が接続されている。一方、第 1 のガス供給路 2 3 の他端側はプラズマガスであるアルゴン (Ar) ガスやクリプトン (Kr) ガスなどの供給源 2 4 及び水素 (H₂) ガスの供給源 2 5 が接続されており、これらのガスは、第 1 のガス供給路 2 3 を介してガス流路 2 2 に供給され、前記ガス供給孔 2 1 を介して、第 1 のガス供給部 2 の下方側の空間に一様に供給される。この例では、第 1 のガス供給部 2 の下面と載置台 1 1 上のウェハ W の表面との間の距離は 5 0 m m に設定されている。

また前記処理容器 1 は、載置台 1 1 と第 1 のガス供給部 2 との間に、例えばこれらの間を区画するように、例えば平面形状が略円形状に構成された第 2 のガス供給部 3 を備えている。この第 2 のガス供給部 3 は例えばマグネシウム (Mg) を含んだアルミニウム (Al) 合金や Al 添加ステンレススチール等の導電体により構成され、載置台 1 1 と対向する面には多数の第 2 のガス供給孔 3 1 が形成されている。このガス供給部 3 の内部には、例えば図 2 に示すようにガス供給孔 3 1 の一端側と連通する格子状のガス流路 3 2 が形成されており、このガス流路 3 2 には第 2 のガス供給路 3 3 の一端側が接続されている。また第 2 のガス供給部 3 には、当該ガス供給部 3 を貫通するように、多数の開口部 3 4 が形成されている。この開口部 3 4 は、プラズマやプラズマ中の原料ガスを当該ガス供給部 3 の下方側の空間に通過させるためのものであり、例えば隣接するガス流路 3 2 同士の間形成されている。

ここで第 2 のガス供給部 3 は、第 2 のガス供給路 3 3 を介して原料ガスであるフッ素と炭素とを含む原料ガス例えば C₅F₈ ガスの供給源 3 5 と接続され、この原料ガスは、第 2 のガス供給路 3 3 を介してガス流路 3 2 に順次通流していき、前記ガス供給孔 3 1 を介して、第 2 のガス供給部 3 の下方側の空間に一様に供給される。図中 V 1 ~ V 3 はバルブ、1 0 1 ~ 1 0 3 は流量調整部である。

前記第 1 のガス供給部 3 の上部側には、O リング等のシール部材 (図示せず) を介して、例えば Al₂O₃ などの誘電体により構成されたカバープレート 1 3 が設けられ、このカバープレート 1 3 の上部側には、当該カバープレート 1 3 と密

接するようにアンテナ部 4 が設けられている。このアンテナ部 4 は、図 3 に示すように、平面形状が円形の下面側が開口する扁平なアンテナ本体 4 1 と、このアンテナ本体 4 1 の前記下面側の開口部を塞ぐように設けられ、多数のスロットが形成された円板状の平面アンテナ部材（スロット板） 4 2 とを備えており、これらアンテナ本体 4 1 と平面アンテナ部材 4 2 とは導体により構成され、扁平な中空の円形導波管を構成している。

また前記平面アンテナ部材 4 2 とアンテナ本体 4 1 との間には、例えば Al_2O_3 や酸化ケイ素（ SiO_2 ）、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）等の低損失誘電体材料により構成された遅相板 4 3 が設けられている。この遅相板 4 3 はマイクロ波の波長を短くして前記導波管内の管内波長を短くするためのものである。この実施の形態では、これらアンテナ本体 4 1、平面アンテナ部材 4 2、遅相板 4 3 によりラジアルラインスロットアンテナが構成されている。

このように構成されたアンテナ部 4 は、前記平面アンテナ部材 4 2 がカバープレート 1 3 に密接するように図示しないシール部材を介して処理容器 1 に装着されている。そしてこのアンテナ部 4 は同軸導波管 4 4 を介して外部のマイクロ波発生手段 4 5 と接続され、例えば周波数が 2.45 GHz あるいは 8.3 GHz のマイクロ波が供給されるようになっている。この際、同軸導波管 4 4 の外側の導波管 4 4 A はアンテナ本体 4 1 に接続され、中心導体 4 4 B は遅相板 4 3 に形成された開口部を介して平面アンテナ部材 4 2 に接続されている。

前記平面アンテナ部材 4 2 は例えば厚さ 1 mm 程度の銅板からなり、図 3 及び図 4 に示すように例えば円偏波を発生させるための多数のスロット 4 6 が形成されている。このスロット 4 6 は略 T 字状に僅かに離間させて配置した一対のスロット 4 6 a, 4 6 b を 1 組として、周方向に沿って例えば同心円状や渦巻き状に形成されている。このようにスロット 4 6 a とスロット 4 6 b とを相互に略直交するような関係で配列しているので、2 つの直交する偏波成分を含む円偏波が放射されることになる。

この際、平面アンテナ部材 4 2 の中央部を中心として同心円状または渦巻き状に配列されたスロット対 4 6 a, 4 6 b を、遅相板 4 3 により圧縮されたマイクロ波の波長に対応した間隔で配列することにより、マイクロ波が平面アンテナ部

材 4 2 より略平面波として放射される。具体的にはこの例では、各スロット 4 6 a, 4 6 b のスロット長 L_1 が、例えば平面アンテナ部材 4 2 における導波管側のマイクロ波の波長の $1/2$ と、平面アンテナ部材 4 2 におけるプラズマ発生空間側のマイクロ波の波長の $1/2$ との間の寸法に設定される。つまり、平面アンテナ部材 4 2 における同軸導波管 4 4 側のマイクロ波の波長の $1/2$ 以下の大きさであって、かつ平面アンテナ部材 4 2 におけるプラズマ発生空間（処理容器 2 内）側のマイクロ波の波長の $1/2$ よりも大きい寸法に設定され、マイクロ波がスロット 4 6 を通ってプラズマ空間に入り、プラズマ空間からは同軸導波管 4 4 側に戻らないようになっている。更にまた同心円状に配列されるスロット 4 6 において内輪側のスロット 4 6 と外輪側のスロット 4 6 との間隔 L_2 は、例えば同軸導波管 4 4 側のマイクロ波の波長の $1/2$ に設定されている。

また処理容器 1 の底部には、排気管 1 4 が接続されており、この排気管 1 4 は圧力調整部 5 1 を介して真空排気手段である真空ポンプに接続され、処理容器 1 内を所定の圧力まで真空引きできるようになっている。

続いてこの装置にて実施される本発明の成膜方法の一例について説明する。先ず図示しないゲートバルブを介して例えば表面にアルミニウム配線が形成された基板であるウエハ W を搬入して載置台 1 1 上に載置する。続いて処理容器 1 の内部を所定の圧力まで真空引きし、第 1 のガス供給路 2 3 を介して第 1 のガス供給部 2 にプラズマガス例えば Ar ガスを所定の流量例えば 300 sccm で供給すると共に、第 2 のガス供給路 3 3 を介して原料ガス供給部である第 2 のガス供給部 3 に原料ガス例えば C_5F_8 ガスを所定の流量例えば 150 sccm で供給する。そして処理容器 1 内を例えばプロセス圧力 13.3 Pa に維持し、載置台 1 1 の表面温度を 350°C に設定する。

一方マイクロ波発生手段から 2.45 GHz , 2000 W の高周波（マイクロ波）を供給すると、このマイクロ波は、TM モード或いは TE モード或いは TEM モードで同軸導波管 4 4 内を伝搬してアンテナ部 4 の平面アンテナ部材 4 2 に到達し、同軸導波管の内部導体 4 4 B を介して、平面アンテナ部材 4 2 の中心部から周縁領域に向けて放射状に伝搬される間に、スロット対 4 6 a, 4 6 b からマイクロ波がカバープレート 1 3、第 1 のガス供給部 2 を介して当該ガス供給部

2の下方側の処理空間に向けて放出される。ここでカバープレート13と第1のガス供給部2はマイクロ波が透過可能な材質例えば Al_2O_3 により構成されているので、マイクロ波透過窓として作用し、マイクロ波はこれらを効率良く透過していく。

このとき既述のようにスロット対46a, 46bを配列したので、円偏波が平面アンテナ部材42の平面に亘って均一に放出され、この下方の処理空間の電界密度が均一化される。そしてこのマイクロ波のエネルギーにより、広い処理空間の全域に亘って高密度で均一なプラズマが励起される。そしてこのプラズマは、第2のガス供給部3の開口部34を介して当該ガス供給部3の下方側の処理空間に流れ込んで行き、当該ガス供給部3からこの処理空間に供給される C_5F_8 ガスを活性化させてつまりプラズマ化して活性種を形成する。こうして発生した C_5F_8 ガスのプラズマは、電子温度が例えば1.2 eVと低い値になっている。またプロセス圧力が低いことから、電子密度は 10^{12} 個/cm³オーダーになっている。

ここでいう電子温度とは、平均自乗速度で定義するものとし、その測定手段はいかなるものでもよい。また測定ポイントは、原料ガスの供給部に相当する第2のガス供給部3のガス供給口であるガス供給孔31とウエハWとの間の空間であり、処理容器1の壁近傍や載置台11の周囲の下部などは含まない。また平均自乗速度で定義するとは、図5に示すように、電子温度と電子の数との関係がマックスボルツマン分布をなしているものとし、各電子数の自乗を加算してその平均値となる電子温度をいうものである。図5中P1～P3は夫々最大確立速度、平均自乗速度、実効速度である。

このように低い電子温度で高い電子密度のプラズマが得られる理由は、明確には把握できていないが、平面アンテナ部材43の周方向に形成されたスロット46から放出されたマイクロ波に基づいて原料ガスをプラズマ化すると、電界に対する電子の追従性が良くなるのではないかと考えられる。即ち電界に追従して電子を運動させる場合、追従性が良くないと電界を大きくしなければならないが、追従性が良好であると電界を大きくしなくても原料がプラズマ化し、また電界から開放されて処理容器1の壁に衝突して消失する電子も少ないことが要因ではな

いかと推測される。

一方ウエハW上に輸送された活性種はC F膜として成膜されるが、その際プラズマ引き込み用のバイアス電圧により、ウエハWに引き込まれたA rイオンが、スパッタエッチング作用によりウエハW表面のパターン上の角部に成膜したC F膜を削り取り、間口を広げながら、パターン溝底部からC F膜を成膜し、凹部にC F膜が埋め込まれる。こうしC F膜が成膜されたウエハWは、図示しないゲートバルブを介して処理容器1から搬出される。

上述実施の形態によれば、低い電子温度でかつ高密度なプラズマにより絶縁膜を成膜しているので、後述の実施例からも明らかなように、低い比誘電率でリーク電流が小さいなどの電気特性が良好なC F膜が得られる。この理由は、原料ガスとして用いたC5F8を過度に分解して環状結合の各々が全て切断されるのではなく、C F結合が適度に切れてつまり環状結合の一部が切れて、切られたC5F8同士が繋がってC Fが長く連鎖する立体構造が形成されるためと考えられる。即ち原料組成を生かし本来の分子結合を有するC F膜を得ることができ、このためこのC F膜は、膜強度やストレス耐性が大きいなど機械的特性に優れ、また耐水性などの化学的特性にも優れている。なお高い電子密度を確保しているので、成膜速度の低下により量産体制に適用できない、といった懸念はない。

またC F膜の原料ガスとしては、C5F8ガスに限られず、例えばC3F6ガス、C4F6ガスまたはC4F8ガスなどであってもよい。更に本発明において成膜する絶縁膜はC F膜に限らずシリコン、酸素及びフッ素の化合物であるS i O F膜などであってもよく、他の絶縁膜においても原料組成を生かした本来の結合を備えたものとすることができ、電気特性などの優れた絶縁膜とすることができる。

更にまた平面アンテナ部材43に形成されるスロット46は、上述のようにスロット46a、46bをほぼT字形に配置したものに限らないし、またマイクロ波が円偏波ではなく、直線偏波で放射されるようにスロットを形成してもよい。また本発明は、電子サイクロトロン共鳴を利用してプラズマを励起するECR型プラズマ処理装置、平行平板型プラズマ処理装置あるいは誘導結合型プラズマ処理装置においても、プロセス条件及び装置構成を工夫して、電子温度が3 e V以下であり、かつ電子密度が 5×10^{11} 個/cm³以上のプラズマを生成して絶縁

膜を成膜する場合も含まれる。

(実験例 1)

図 1 のプラズマ成膜装置を用い、原料ガスの種類とプロセス条件を種々代えて C F 膜を成膜し、各 C F 膜について比誘電率とリーク電流とを調べところ図 6 に示す結果が得られた。図 6 において縦軸は 1 MV/cm の電界を絶縁膜に印加したときのリーク電流の値であり、横軸は絶縁膜の比誘電率である。なお各原料ガスについて本発明者は膨大なデータをとっているが、データの傾向が同様であるため、図 6 では代表的なデータを載せてある。

原料ガスとして、□のデータは C_3F_6 ガスを用い、△のデータは C_4F_6 ガスを用い、■のデータは C_4F_8 ガスを用い、◇のデータは C_5F_8 ガスを用いている。そしてこれらのデータに対応する C F 膜を得るために設定したプロセス条件については、プロセス圧力を $6.65 \sim 19.95 \text{ Pa}$ ($50 \sim 150 \text{ mTorr}$)、マイクロ波電力を $1500 \sim 3000 \text{ W}$ 、アルゴンガスの流量を $100 \sim 500 \text{ sccm}$ 、原料ガスの流量を $50 \sim 200 \text{ sccm}$ 、ウエハ W と第 2 のガス供給部 3 との下面までの距離を $40 \sim 105 \text{ mm}$ の間で振って電子温度が 2 eV 以下のプラズマを生成した。 C_3F_6 ガスまたは C_4F_8 ガスを用いたときには、水素ガスも供給している。

電子温度の測定については、予め同条件で原料ガスの供給口からウエハに至るまでの間の空間について、ラングミュアプローブにより測定した。平均自乗速度で定義した電子温度は、 $1.1 \text{ eV} \sim 2.0 \text{ eV}$ の間であった。そしてプロセス圧力を $6.65 \sim 19.95 \text{ Pa}$ ($50 \sim 150 \text{ mTorr}$) もの低い圧力に設定しているので、電子密度は 10^{12} 個/ cm^3 オーダになっており、このことはラングミュアプローブ測定により確認している。なお、あるプロセス条件で C_3F_6 ガスなどの原料ガスを用いて成膜したときに、そのプロセス条件における電子温度及び電子密度の値を求める方法は、同じプロセス条件で原料ガスの代わりにアルゴンガスを用いてプラズマを発生させ、そのプラズマについてラングミュアプローブにより電子温度及び電子密度を測定することとした。つまり電子温度及び電子密度の測定については、アルゴンガスを用いて評価することとした。その理由は C F 系のガスを用いるとラングミュアプローブを腐蝕するおそれがあるからで

あるが、電子温度及び電子密度はガス種を変えてもほぼ同じであるから、評価方法に問題はない。

一例として比誘電率が1.9～2.1である3点の◇のデータに対応するプロセス条件の具体的数値を挙げると、プロセス圧力は13.3 Pa (100 mTorr)、マイクロ波電力は2000 W、アルゴンガスの流量は300 sccm、原料ガスの流量は100 sccm、ウエハWと平面アンテナ部材との下面までの距離は50 mmであり、電子温度は、1.1 eVである。またデータの値は、ウエハ上の3ポイントのデータの平均値を示している。

一方○のデータは、原料ガスとしてC5F8ガスを用い、成膜装置としては、既述の特許文献1に記載されているECRプラズマ装置を用い、電子温度が5 eV～6 eVのプラズマを発生させてCF膜を得、そのCF膜について調べたものである。

ところで優れた層間絶縁膜とするには、比誘電率が低く、リーク電流が小さいことが要求され、本発明者は2.2以下の比誘電率で、リーク電流が 1.0×10^{-8} (1×10⁻⁸) A/cm²以下を目標としている。図6の結果から分かるように、電子温度が5 eVを越えた高い値であると、CF膜の比誘電率は2.5以上で、またリーク電流も 1.0×10^{-7} (1×10⁻⁷) A/cm²もの大きな値になっており、目標ゾーンからかなり離れているが、電子温度が2 eV以下であると、比誘電率が低くなるかあるいはリーク電流が小さくなるか、または両方とも小さくなって、全体として目標ゾーンに寄っていることが分かる。

このデータからすれば、電子温度が2 eVより大きくても、例えば3 eVまでであれば、5 eVのデータに比べて図6のグラフの左下側に寄ったデータが得られること、つまり比誘電率が低く、リーク電流が小さいという効果が得られることは明らかである。従って電子温度を3 eV以下とすることで、原料ガスの過度の分解が抑えられて本来の分子構造が得られることを裏付けている。例えば原料としてC5F8ガスを用いた場合には、目標ゾーンに可成り近づいており、各C5F8の分子中のCF結合が適度に切断され、切断されたC5F8分子同士が繋がってCFの長い連鎖構造が形成され、このため比誘電率が低く、リーク電流が小さい絶縁膜になったと推察される。これに対し電子温度が5 eVもの高い値である

と、C₅F₈がばらけてしまい本来の連鎖構造が得られなくなったものと考えられる。

なお電子密度について、 5×10^{11} 個/cm³よりも小さい場合のデータはとっていないが、従来のECRなどの装置において通常の使い方をすると、圧力を上げれば低い電子温度が得られるが、このとき電子密度が低くなってしまうので、本発明では、こうした手法と一線を引くために電子密度を規定している。即ち、経験的にガスの分離が進んで十分な成膜速度を得るためには、電子密度が 5×10^{11} 個/cm³以上であれば全く問題ないことを把握しており、本発明はこの条件を前提とした上で低い電子温度でプロセスを行うものである。

(実験例2)

次に図1のプラズマ成膜装置を用い、原料ガスとしてC₅F₈ガスを用いると共に処理雰囲気圧力(プロセス圧力)を6.65 Pa(50 mTorr)、13.3 Pa(100 mTorr)、19.95 Pa(150 mTorr)、26.6 Pa(200 mTorr)の4通りの圧力に設定し、各圧力毎にプロセス条件を種々変えてCF膜を成膜し、各CF膜について比誘電率とリーク電流とを調べた。結果は図7に示す通りである。図7において縦軸は1 MV/cmの電界を絶縁膜に印加したときのリーク電流の値であり、横軸は絶縁膜の比誘電率である。プロセス条件とは、第2のガス供給部3とウエハとの距離(図1参照)、マイクロ波電力、アルゴンガスの流量、原料ガスの流量及びウエハの温度などであり、この実験ではプロセス圧力を変えずにこれらプロセス条件の組み合わせを種々変えてCF膜を成膜している。

図7から分かるように、プロセス条件を変えることによりリーク電流及び比誘電率の値が大きく振れている。例えば圧力を13.3 Paに設定して成膜されたCF膜と圧力を26.6 Paに設定して成膜されたCF膜とを比較すると、前者のCF膜の方が後者のCF膜に比べてリーク電流及び比誘電率のいずれについても優れている(小さくなっている)関係のデータもあれば、その逆の関係のデータもある。CF膜についてはリーク電流が小さくかつ比誘電率が小さいもの程、絶縁膜の特性が良いことから、図7におけるデータとしてはグラフの左下に向かうほど絶縁膜の特性が良いということになる。

ここで先の実験例 1 の結果も踏まえて図 7 の結果を検討すると、プロセス圧力も含めてプロセス条件を変えることにより、リーク電流の値も比誘電率の値も変わり、またプロセス圧力を一定にした場合においてもその他のプロセス条件を変えることによりやはりデータがばらついてくるが、プロセス圧力の大きさによってデータの広がり方が変わってくる。即ち、プロセス条件を絞り込むことによりデータを図 7 の左下に寄せることができるが、プロセス圧力の大きさによってその寄り方が変わってくる。プロセス圧力が 19.95 Pa 以下の場合には、比誘電率が 2.2 付近でかつリーク電流が $1.0 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ に近い値のデータが得られるが、プロセス圧力が 26.6 Pa の場合には、比誘電率を 2.3 よりも小さくできない。

プロセス条件とリーク電流及び比誘電率との傾向について述べておくと、ウエハの温度を低くするとリーク電流が小さくなり、ガスシャワーヘッドである第 2 のガス供給部 3 とウエハとの距離を小さくすると比誘電率が小さくなる傾向にあるといえるが、データを図 7 の左下に寄せるためには、ガス流量も含めてプロセス条件を微妙に設定する必要がある。以上の結果から、プラズマの電子温度を 3 eV 以下好ましくは 2 eV 以下としかつ電子密度を $5 \times 10^{11} \text{ 個/cm}^3$ 以上にしてプロセスを行う場合には、プロセス圧力を 19.95 Pa (150 mTorr) 以下にすることが、良好な特性の絶縁膜を得るにあたって好ましい手法であることが分かる。なおプロセス圧力の下限については特に規定する意味はなく、真空排気容量の大きいポンプを使うことにより、より低いプロセス圧力を実現できるならばその圧力でプロセスを行えばよい。なお図 7 において、比誘電率が 2.3 以下でかつリーク電流が $5.0 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 以下のデータについては、先の図 6 の結果から当然に電子温度は 2 eV 以下である。

請 求 の 範 囲

1. 気密な処理容器内の載置部に載置された基板に対し、原料ガスをプラズマ化したプラズマにより絶縁膜を成膜するプラズマ成膜方法において、

原料ガス供給口と前記基板の表面との間のプラズマ発生空間における平均自乗速度で定義した電子温度が3 eV以下であり、かつ電子密度が 5×10^{11} 個/cm³以上であることを特徴とするプラズマ成膜方法。

2. マイクロ波を、導波管を介して、載置部に対向して設けられた平面アンテナ部材に導き、この平面アンテナ部材に周方向に沿って形成された多数のスロットから前記マイクロ波を放出し、このマイクロ波のエネルギーによって原料ガスをプラズマ化することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のプラズマ成膜方法。

3. 前記スロットの長さは、前記平面アンテナ部材における前記導波管側のマイクロ波の波長の1/2と、前記平面アンテナ部材における前記プラズマ発生空間側のマイクロ波の波長の1/2との間の寸法に設定されていることを特徴とする請求の範囲第2項に記載のプラズマ成膜方法。

4. 前記多数のスロットは、前記平面アンテナ部材の中央部を中心として同心円状または渦巻き状に配列されていることを特徴とする請求の範囲第2項または第3項に記載のプラズマ成膜方法。

5. 前記平面アンテナ部材から円偏波または直線偏波としてマイクロ波が放射されることを特徴とする請求の範囲第2項ないし第4項のいずれか1項に記載のプラズマ成膜方法。

6. 処理雰囲気気圧が19.95 Pa以下であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか1項に記載のプラズマ成膜方法。

7. 前記基板に成膜される絶縁膜は、フッ素添加カーボン膜であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第6項のいずれか1項に記載のプラズマ成膜方法。

8. 前記原料ガスはC5F8ガスであることを特徴とする請求の範囲第7項に記載のプラズマ成膜方法。

9. 基板を載置する載置部が内部に設けられた気密な処理容器と、
前記基板に絶縁膜を形成するための原料ガスを前記処理容器内に供給するための原料ガス供給部と、

前記原料ガスをプラズマ化するためのマイクロ波を発生するマイクロ波発生器と、

このマイクロ波発生手段にて発生したマイクロ波を前記処理容器内に導くための導波管と、

この導波管に接続されると共に前記載置部に対向して設けられ、周方向に沿って多数のスロットが形成された平面アンテナ部材と、
を備え、

前記原料ガス供給部の原料ガス供給口と前記基板の表面との間のプラズマ発生空間における平均自乗速度で定義した電子温度が3 eV以下であり、かつ電子密度が 5×10^{11} 個/cm³以上となるように構成されたことを特徴とするプラズマ成膜装置。

10. 前記スロットの長さは、前記平面アンテナ部材における前記導波管側のマイクロ波の波長の1/2と、前記平面アンテナ部材における前記プラズマ発生空間側のマイクロ波の波長の1/2との間の寸法に設定されていることを特徴とする請求の範囲第9項に記載のプラズマ成膜装置。

11. 前記多数のスロットは、前記平面アンテナ部材の中央部を中心として

同心円状または渦巻き状に配列されていることを特徴とする請求の範囲第 9 項または第 10 項に記載のプラズマ成膜装置。

12. 前記平面アンテナ部材から円偏波または直線偏波としてマイクロ波が放射されることを特徴とする請求の範囲第 9 項ないし第 11 項のいずれか 1 項に記載のプラズマ成膜装置。

13. 前記基板に成膜される薄膜は、フッ素添加カーボン膜であることを特徴とする請求の範囲第 9 項ないし第 12 項のいずれか 1 項に記載のプラズマ成膜装置。

14. 前記原料ガスは C_5F_8 ガスであることを特徴とする請求の範囲第 13 項に記載のプラズマ成膜装置。

1 / 7

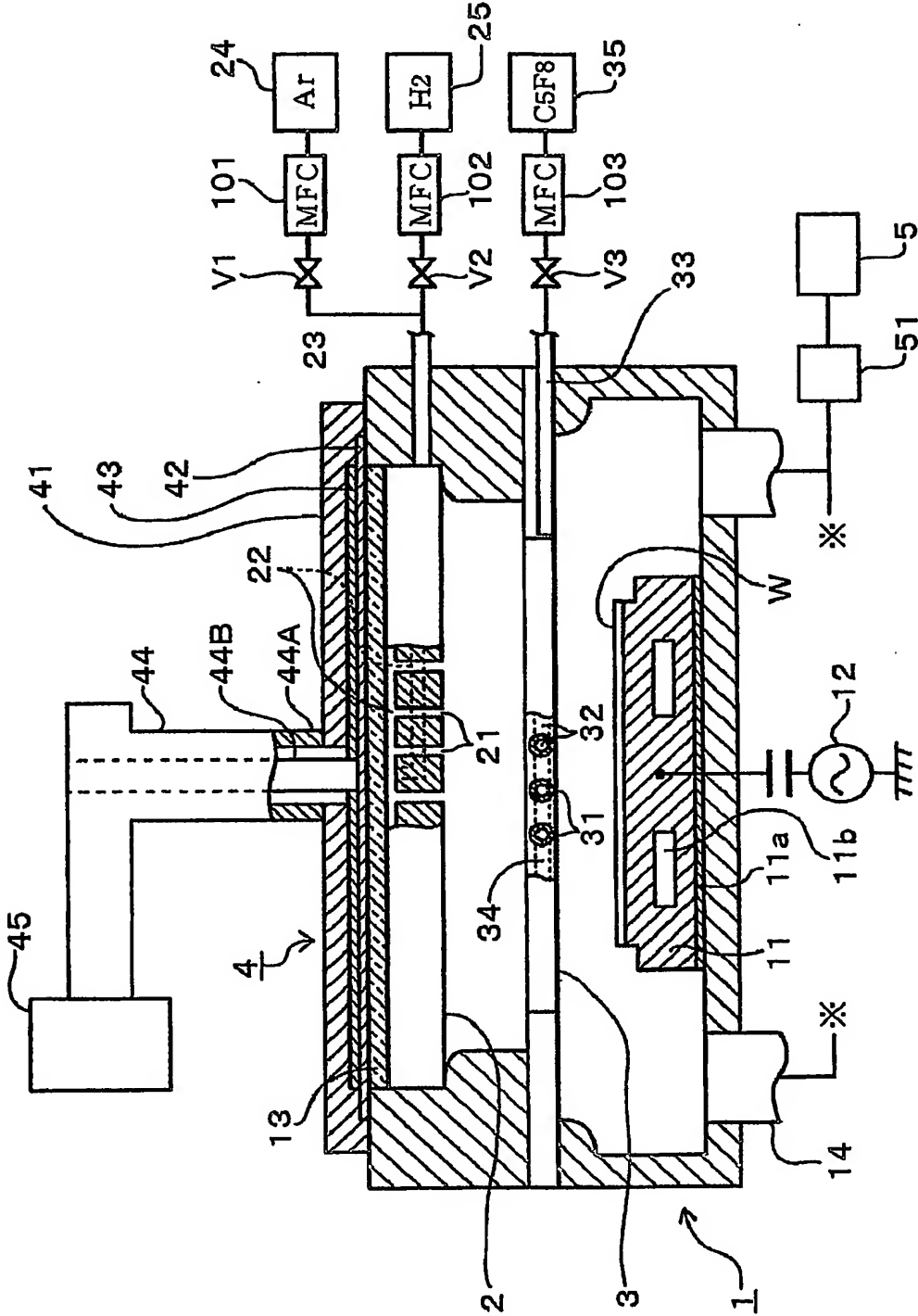


FIG. 1

2/7

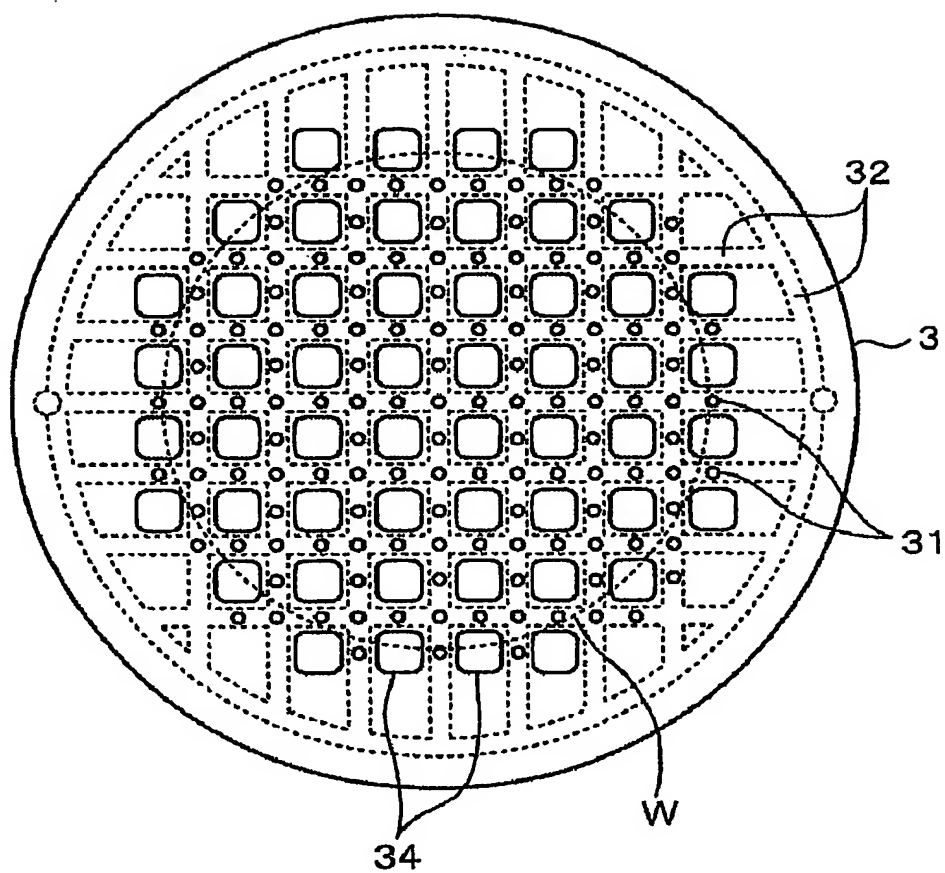


FIG. 2

3/7

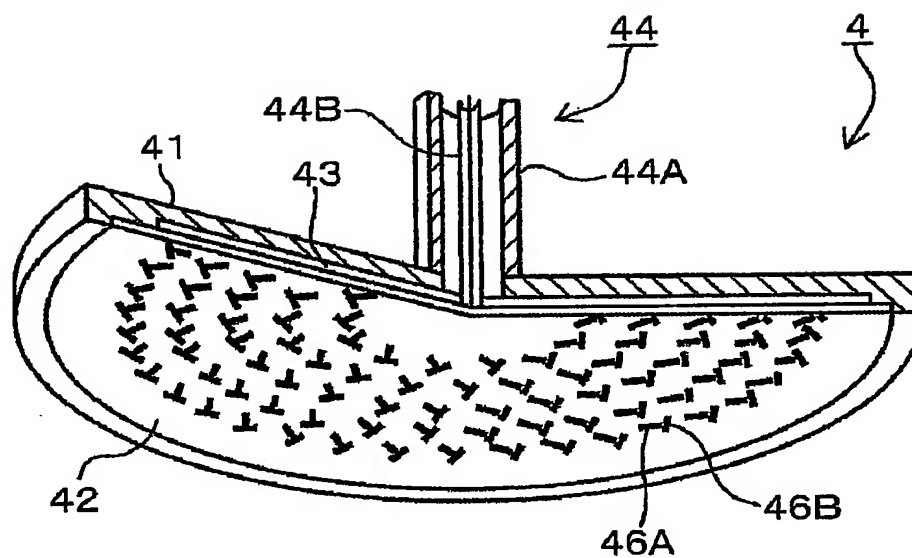


FIG. 3

4/7

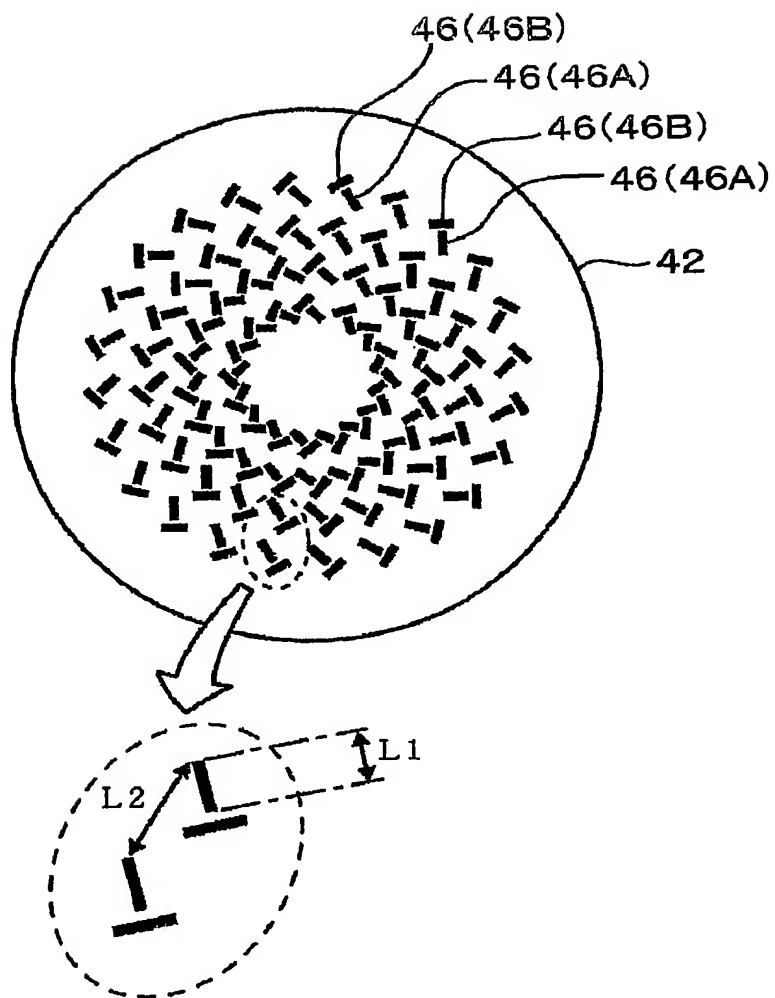


FIG. 4

5/7

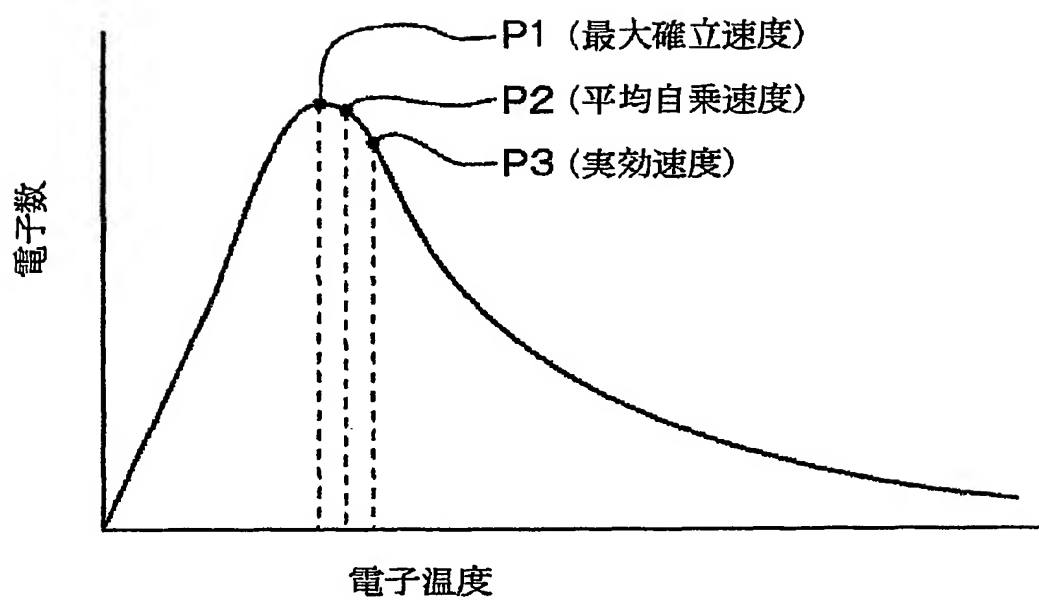


FIG. 5

6/7

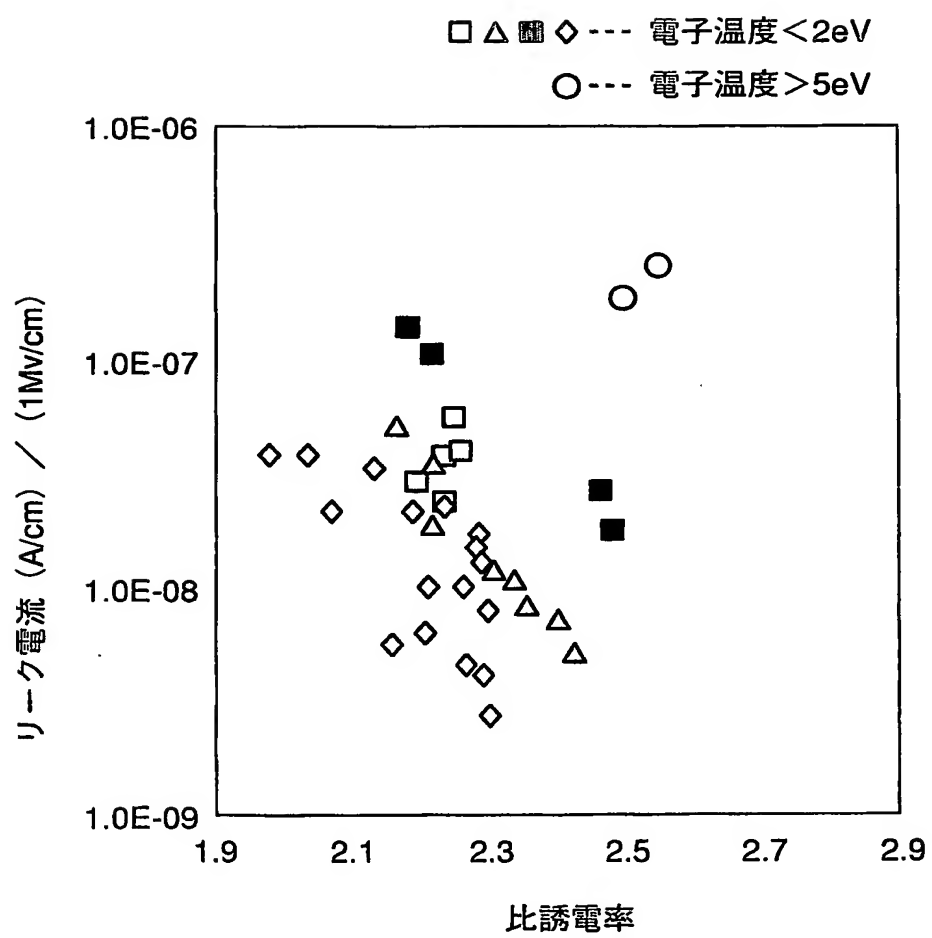


FIG. 6

7/7

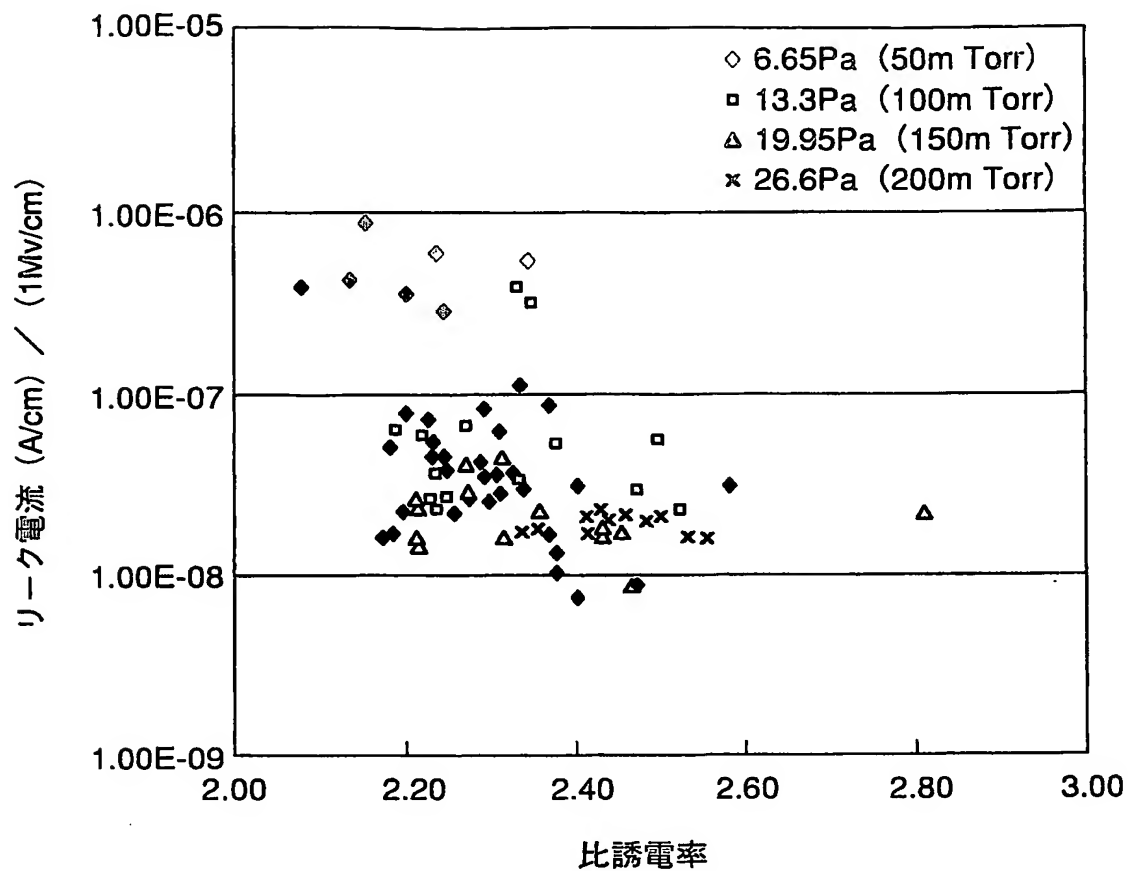


FIG. 7

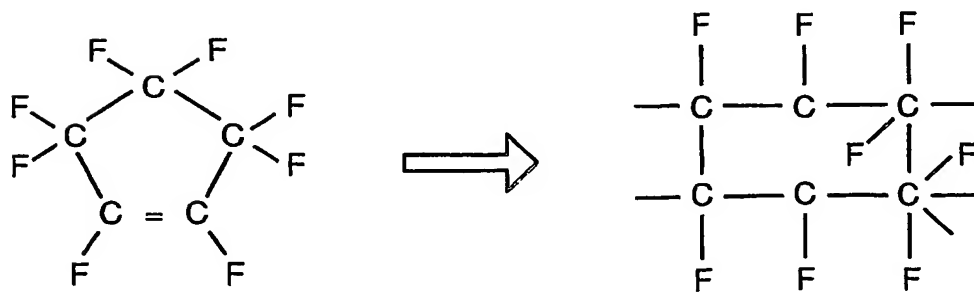


FIG. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/314, H01L21/31

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/314, H01L21/31, H01L21/205, C23C16/511

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-345312 A (Canon Inc.), 14 December, 2001 (14.12.01), Claims 6, 7; Par. Nos. [0002], [0015] to [0023]; Figs. 13 to 15; Par. Nos. [0087] to [0089], [0151], [0166] & US 2001/0054605 A1	1-7, 9-13 8, 14
Y	JP 2002-220668 A (Daikin Industries, Ltd.), 09 August, 2002 (09.08.02), Claim 5; Par. Nos. [0019], [0025] (Family: none)	8, 14
Y	JP 11-162960 A (Tokyo Electron Ltd.), 18 June, 1999 (18.06.99), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0021] to [0039] & TW 382750 A & EP 1035569 A1 & US 6544901 B	8, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 June, 2004 (24.06.04)

Date of mailing of the international search report
13 July, 2004 (13.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004070

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-308071 A (Canon Inc.), 02 November, 2001 (02.11.01), Par. Nos. [0008] to [0015], [0025] to [0047], [0051] & US 6652709 B	1-3, 5, 6, 9, 10, 12
A	JP 2002-299330 A (Tadahiro OMI), 11 October, 2002 (11.10.02), Par. Nos. [0015], [0028] to [0041]; Fig. 3(A), (B) & EP 1300877 A1 & KR 20003004430 A & WO 02/80251 A1	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01L21/314, H01L21/31

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/314, H01L21/31, H01L21/205, C23C16/511

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-345312 A (キャノン株式会社) 2001.12.14 【請求項6】 【請求項7】 【0002】 【0015】 - 【0023】	1-7, 9-13
Y	【図13】 - 【図15】 【0087】 - 【0089】 【0151】 【0166】 & US 2001/0054605 A1	8, 14
Y	JP 2002-220668 A (ダイキン工業株式会社) 2002.08.09 【請求項5】 【0019】 【0025】 (ファミリーなし)	8, 14

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.06.2004

国際調査報告の発送日

13.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今井 拓也

4R

9169

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-162960 A (東京エレクトロン株式会社) 1999.06.18 【請求項1】 - 【請求項7】 【0021】 - 【0039】 & TW 382750 A & EP 1035569 A1 & US 6544901 B	8, 14
X	JP 2001-308071 A (キャノン株式会社) 2001.11.02 【0008】 - 【0015】 【0025】 - 【0047】 【0051】 & US 6652709 B	1-3, 5, 6, 9, 10, 12
A	JP 2002-299330 A (大見忠弘) 2002.10.11 【0015】 【0028】 - 【0041】 【図3】 (A) (B) & EP 1300877 A1 & KR 20003004430 A & WO 02/80251 A1	1-14